

Recebido em Setembro de 1964.

O arsénio nos adubos de fabricação nacional e a sua absorção pelas plantas^(*)

por

Prof. L. A. VALENTE ALMEIDA
da Cadeira de Química Agrícola

FLOREINDA PINTO BARATA
Lic. em Farmácia, Analista da Comissão Reguladora
dos Produtos Químicos e Farmacêuticos

J. QUELHAS DOS SANTOS
Engenheiro agrônomo, Assistente do Instituto
Superior de Agronomia

1. INTRODUÇÃO

1.1 — Objectivo

O surto industrial verificado nos últimos anos em diversas regiões do país, tem originado problemas de poluição nas zonas agrícolas e florestais em consequência dos gases, fumos e águas residuais provenientes dos processos fabris.

Embora sejam consideráveis os progressos técnicos realizados na purificação desses resíduos industriais e as entidades oficiais sejam exigentes na sua adopção, no entanto, observam-se, principalmente nas zonas agrícolas, frequentes casos de poluição.

(*) Trabalho realizado em colaboração com a Comissão Reguladora dos Produtos Químicos e Farmacêuticos.

Em data recente, numa zona agrícola de cultura intensiva, manifestou-se um caso de poluição devido ao lançamento de águas residuais contendo arsénio num pequeno curso de água, que no Inverno, inundando os campos marginais, originou prejuízos locais.

Por esta razão, seria muito útil, como existe em outros países, a existência entre nós, dum organismo destinado ao estudo da poluição, não só pelo perigo que representa para a saúde humana como pelos prejuízos económicos que pode ocasionar à agricultura.

Dada a importância da poluição causada pelo arsénio, devido à sua grande toxicidade, e como este elemento pode aparecer nos adubos, principalmente naqueles em cujo fabrico entra o ácido sulfúrico, pareceu ser de interesse verificar até que ponto as culturas e a sanidade dos produtos agrícolas podem ser afectadas pela sua presença nos adubos aplicados ao solo.

Com este objectivo foram efectuados no Horto de Química Agrícola do Instituto Superior de Agronomia, nos anos agrícolas 1961/62 e 1962/63 vários ensaios de que se dá conhecimento através do presente trabalho.

1.2 — Revisão bibliográfica

Não são numerosos os dados relativos ao teor de arsénio nos adubos e são pouco concludentes os resultados sobre a sua toxicidade e absorção pelas plantas.

A bibliografia consultada informa que o arsénio pode aparecer no superfosfato, proveniente quer do ácido sulfúrico quer das fosforites (1). Os dados sobre o teor de arsénio nos vários tipos de superfosfatos foram compilados por Swaine (2) e verifica-se que variam de 0 a 1490 ppm de As. Em complemento pode acrescentar-se que segundo Stoklassa [Scharrer (3)], o arsénio no superfosfato pode prejudicar a vegetação se o seu teor no adubo ultrapassar 4000 ppm.

No sulfato de amónio o teor é mais baixo e segundo análises efectuadas por Hayashi e Yoneda, igualmente referidas por Swaine (2), está compreendido entre 0 a 450 ppm de As.

Quanto à influência do arsénio na vegetação parece estar demonstrado, pelo menos em experiências em meios líquidos e em ensaios de vegetação de curta duração (4) que o arsénio, principalmente na forma de arsenito, actua como tóxico, dificultando o desenvolvimento radicular.

Relativamente à absorção do arsênio pelas plantas Schmitt (4), afirma que esta não se verifica, pois utilizando o ensaio de Marsh-Liebig, conhecido pela sua extrema sensibilidade na pesquisa deste elemento, observou sempre reacção negativa na análise de plantas que se desenvolveram em solo arenoso que levou quantidades diferentes de sais de arsênio. Resultado idêntico foi obtido por Haselhoff et al. (5), cultivando cevada num solo argiloso a que foi aplicado arseniato de cálcio. Estes resultados estão porém em contradição com a presença de arsênio, embora em diminuta quantidade, que se encontra em quase todos os produtos vegetais.

Nesta breve revisão convém fazer também referência à quantidade de arsênio que os alimentos podem conter sem perigo para a saúde humana e sanidade dos animais.

Os produtos agrícolas, na sua generalidade, contêm arsênio, embora quase sempre em quantidades diminutas sem qualquer toxicidade para o homem e os animais. Assim, Fellenberg [Scharrer (3)] encontrou, em alimentos de origem vegetal, no máximo 0,05 mg de arsênio por 100 g de produto seco e Remy [Scharrer (3)] verificou em vinhos brancos da região de Baden na Alemanha, teores de arsênio compreendidos entre 0,02 a 1,3 mg/litro.

Não existe no nosso País disposição legal que fixe os limites da quantidade de arsênio admissível nos diferentes produtos destinados à alimentação e, por isso, na sua falta, os laboratórios encarregados da fiscalização dos alimentos, adoptam normas estrangeiras de reconhecida validade. O Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos segue na apreciação dos alimentos, relativamente ao arsênio, o regulamento britânico baseado no Report on Arsenic (6) elaborado em 1959 pelo Food Standart Committee. Segundo este regulamento os alimentos não devem ter normalmente teor de arsênio superior a 1 ppm em peso, expresso em As. Outros limites são, no entanto, admitidos para produtos especificados; nas bebidas a quantidade de arsênio aceite é mais baixa, no máximo 0,5 ppm, enquanto nos alimentos concentrados ou aditivos o seu teor pode ir até 5 ppm.

Na apreciação dos resultados apresentados neste trabalho tomou-se para limite do teor de arsênio, admissível nos alimentos vegetais destinados à alimentação humana, o valor de 1,0 ppm de As.

Nos produtos destinados à alimentação do gado o limite foi fixado em 200 ppm, pois segundo Gruner [Scharrer (3)] uma acumulação de 0,01 a 0,02 % de As no feno não é prejudicial ao animal.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 — Adubos

O arsénio foi determinado no sulfato de amónio, nas diluições de nitrato de amónio, no nitrato de cálcio e nos superfosfatos por serem os adubos de maior utilização pela lavoura portuguesa e, ainda, por serem fabricados no País.

As amostras estudadas foram colhidas pela Inspeção Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais (1), intervaladamente, no período que decorreu de Abril de 1961 a Outubro de 1962, a fim de serem representativas de diferentes fabricos. As amostras de sulfato de amónio foram produzidas pelo Amoníaco Português, União Fabril do Azoto e Sapec; os nitro-amoniacais e o nitrato de cálcio por Nitratos de Portugal e os superfosfatos fabricados pela Companhia União Fabril, Sapec e Companhia Industrial Portuguesa.

2.2 — Experimentação

Com o fim de verificar a absorção de arsénio pelas culturas e avaliar o grau de toxicidade que pode representar para a alimentação humana e animal a quantidade do referido elemento acumulada nas colheitas realizaram-se no decurso dos anos agrícolas 1961-62 e 1962-63 três ensaios de vegetação em vasos de Mitscherlich utilizando o trigo, a batata e o lólio.

Os ensaios foram efectuados em diferentes solos, sendo o trigo cultivado num barro preto (Bpc) de Beja, a batata num solo derivado de pórfiro (Pm) colhido no caminho de Beja-Baleizão e o lólio num pardo de granito (Pg) proveniente da região de Canas de Senhorim. No Quadro 2-1 indicam-se as características físicas e químicas da terra da camada arável.

(1) Os autores agradecem ao Inspector Geral, Engenheiro Fausto Alcântara Carreira, a colaboração amavelmente prestada.

QUADRO 2-1

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS SOLOS

Determinações		Solos		
		Bpc	Pm	Pg
Elementos grosseiros > 2 mm	%	4,0	9,3	0,0
Areia grossa	%	8,1	21,5	21,4
Areia fina	%	30,5	42,9	69,0
Limo	%	18,5	17,6	5,9
Argila	%	41,8	17,0	3,2
Matéria orgânica	%	1,1	1,0	0,5
Calcário	%	—	—	—
pH (KCl)		5,9	5,2	4,8
Fósforo assimilável em mg de P_2O_5 /100 g de solo (*)		4	4	1
Potássio assimilável em mg de K_2O /100 g de solo (*)		7	10	24

(*) Pelo lactato de amônio, segundo Riehm.

2.2.1 — *Ensaio com trigo*

Neste ensaio cada vaso levou 5 kg de terra e receberam todos com excepção das testemunhas a mesma adubação fosfo-potássica constituída por 1 g de P_2O_5 , e 1,2 g de K_2O . O fósforo numas modalidades foi aplicado na forma de superfosfato de 18 % que, como se sabe, contém normalmente arsénio, e noutras introduzido pela mistura equivalente dos seus constituintes, o fosfato monocálcico e o gesso puros. O potássio foi empregado na forma de sulfato de potássio, produto puro.

A adubação azotada compreendeu três níveis de azoto, 0,25, 0,50 e 1,00 g por vaso e variou no grau de pureza do sulfato de amônio, aplicando-se em paralelo o adubo contendo arsénio e o produto quimicamente puro.

O esquema do ensaio foi o seguinte:

- a) Sem azoto e sem fósforo
- b) Sulfato de amônio-adubo, 0,25 g de N, sem fósforo
- c) Sulfato de amônio-adubo, 0,50 g de N, sem fósforo
- d) Sulfato de amônio-adubo, 1,00 g de N, sem fósforo

- e) Sem azoto e com superfosfato
- f) Sulfato de amónio-adubo, 0,25 g de N e superfosfato
- g) Sulfato de amónio-adubo, 0,50 g de N e superfosfato
- h) Sulfato de amónio-adubo, 1,00 g de N e superfosfato
- i) Sulfato de amónio puro 0,50 g de N e superfosfato
- j) Sulfato de amónio-adubo, 0,25 g de N e fosfato monocálcico e gesso
- l) Sulfato de amónio-adubo, 0,50 g de N e fosfato monocálcico e gesso
- m) Sulfato de amónio-adubo, 1,00 g de N e fosfato monocálcico e gesso
- n) Sulfato de amónio puro 0,50 g de N e fosfato monocálcico e gesso.

Todas as modalidades foram efectuadas em triplicado, tendo cada vaso 18 plantas de trigo. No decurso da sua realização o ensaio recebeu os cuidados usuais.

2.2.2 — Ensaio com batata

Tendo em consideração o desenvolvimento normal da batateira utilizaram-se neste ensaio vasos que levaram 14 kg do solo referido.

A adubação azotada foi efectuada com o sulfato de amónio utilizado como adubo e com o produto quimicamente puro, e compreendeu três níveis de azoto 0,75, 1,50 e 3,00 g por vaso. O fósforo foi aplicado, na quantidade de 2,5 g de P_2O_5 e, como no ensaio anterior, empregou-se o superfosfato de 18 % e a mistura equivalente de fosfato monocálcico e gesso quimicamente puros. Quanto ao potássio cada vaso recebeu 2,5 g de K_2O na forma de sulfato de potássio.

Em cada vaso plantou-se apenas um clone de batateira.

Foi o seguinte o esquema do ensaio:

- a) Sulfato de amónio puro, 1,50 g de N e fosfato monocálcico e gesso
- b) Sulfato de amónio puro, 1,50 g de N e superfosfato
- c) Sulfato de amónio-adubo, 0,75 g de N e fosfato monocálcico e gesso
- d) Sulfato de amónio-adubo, 1,50 g de N e fosfato monocálcico e gesso

- e) Sulfato de amónio-adubo, 3,00 g de N e fosfato monocálcico e gesso
- f) Sulfato de amónio-adubo, 0,75 g de N e superfosfato
- g) Sulfato de amónio-adubos, 1,50 g de N e superfosfato
- h) Sulfato de amónio-adubo, 3,00 g de N e superfosfato

Em virtude da variabilidade no desenvolvimento vegetativo e ainda, como cada vaso levou apenas um clone, todas as modalidades foram efectuadas em quadruplicado.

Para prevenir o ataque das plantas pelo mildio fizeram-se tratamentos anticriptogâmicos usando pesticidas sem arsénio.

Após a floração cortou-se a rama cujo peso seco se determinou e retiraram-se da terra os tubérculos que foram pesados no estado natural e depois de secos a 70 °C, em estufa com ventilação contínua.

2.2.3 — Ensaio com lólio

Neste ensaio todos os vasos levaram a mesma fertilização fosfo-potássica, tanto em quantidade como em qualidade, compreendendo 1,0 g de P_2O_5 , na forma de superfosfato de 18 % e 1,2 de K_2O no estado de sulfato e receberam, como adubação azotada, o sulfato de amónio aplicado nas seguintes modalidades:

a) Sulfato de amónio puro	1,00 g de N
b) Sulfato de amónio-adubo	0,50 g de N
c) Sulfato de amónio-adubo	1,00 g de N
d) Sulfato de amónio-adubo	1,50 g de N

O ensaio foi efectuado em 7 kg. do solo já referido e cada modalidade compreendeu três repetições.

Quando as plantas atingiram desenvolvimento conveniente foram cortadas, tendo-se efectuado ao todo três cortes. A massa vegetal foi seca e depois pesada.

2.3 — Determinação do arsénio

O arsénio foi determinado pelo método colorimétrico de Gutzeit, baseado na intensidade e tamanho da coloração que a arsina comunica a tiras de papel de filtro embebido em brometo mercúrico. O mé-

todo foi aplicado na forma descrita nas normas americanas para análises de água (7) e permite determinações semi-quantitativas com um erro de $\pm 0,005$ mg.

No caso dos adubos atacaram-se 5 g do produto por 10 ml de ácido nítrico e 5 ml de ácido sulfúrico concentrado e aquecendo a chama branda até ao aparecimento de abundantes fumos brancos de anidrido sulfúrico. Passou-se o líquido quantitativamente para um balão de 250 ml, completou-se o volume do recipiente até à marca com água destilada e filtrou-se.

Diluiu-se o líquido tomando 10 ml do filtrado para balão de 250 ml e perpez-se o volume com água destilada até à marca.

Em 10 ml da solução determinou-se o arsénio pelo método indicado.

Na massa vegetal colhida nos vasos o arsénio foi determinado na solução obtida por digestão de 2 g da amostra com 5 ml da mistura ternária do HNO_3 - H_2SO_4 - HClO_4 (10:1:4), operando com os cuidados referidos por Jackson (8). Transferiu-se o líquido quantitativamente para um balão de 250 ml, completou-se com água destilada até à marca, agitou-se e filtrou-se. Em 10 ml da solução determinou-se o arsénio.

Dada a dificuldade de utilizar reagentes isentos de arsénio, cada série de determinações foi acompanhada de ensaios em branco.

3. RESULTADOS E SUA APRECIACÃO

3.1 — Teor de arsénio nos adubos

No quadro 3-1 indicam-se os teores de arsénio — As em % — encontrado no sulfato de amónio, no nitroamoniaco a 20 % e 26 % de azoto, no nitrato de cálcio e superfosfato de 18 % e concentrado, com 42 % de P_2O_5 , todos de fabrico nacional.

Quanto ao sulfato de amónio, a quantidade de arsénio no adubo varia consoante a marca comercial e está relacionada com a técnica do fabrico. Assim enquanto o sulfato de amónio do «Amoníaco Português» e da «Sapéc» apresentam teores de arsénio que variam de 0,03 a 0,18 % o produto similar fabricado pela União Fabril do Azoto não acusa este elemento.

A diferença observada no sulfato de amónio fabricado pelas referidas empresas explica-se pela pureza do ácido sulfúrico empregado

QUADRO 3-1

TEOR DE ARSÊNIO (As), EM %, NOS ADUBOS DE FABRICO NACIONAL

PROVENIÊNCIA	Número de ordem dos adubos											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sulfato de Amónio												
Amoníaco Português	0,03	0,14	0,18	0,12	0,05	0,15	0,13	0,08	0,08	0,11	0,03	0,07
Sapac	0,14 <i>a</i>	0,03 <i>b</i>	0,03 <i>c</i>	0,03 <i>d</i>								
União Fabril do Azoto	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitroamoniacal 20,5 %												
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Nitroamoniacal 26,5 %												
Nitratos de Portugal	0	0	0	0	0	0						
Nitrato de cálcio												
	0	0	0	0	0	0						
Superfosfato 18 %												
C. ^a Industrial Portuguesa	0,18 <i>e</i>	0,14 <i>e</i>	0,17 <i>e</i>	0,13 <i>e</i>	0,18 <i>e</i>	0,13 <i>e</i>	0,18 <i>e</i>	0,11 <i>e</i>	0,06 <i>e</i>	0,10 <i>e</i>	0,17	
Companhia União Fabril	0,05	0,13	0,10	0,11	0,15	0,17	0,15	0,12	0,11	0,08	0,04	0,08
Sapac	0,12	0,14	0,11	0,18	0,11	0,11	0,11	0,10	0,16	0,09	0,03	0,12
Superfosfato 42 %												
C. ^a Industrial Portuguesa	0,36											
Companhia União Fabril	0,30	0,30	0,30	0,09	0,30	0,12	0,14	0,25	0,30	0,14	0,08	0,11
Sapac	0,30	0,30	0,10	0,28	0,15	0,24	0,14	0,08	0,32	0,14	0,06	0,14

(a) Granulado 0,21 mm. (b) Granulado 0,21-0,50 mm. (c) Granulado 0,50-1,00 mm.
 (d) Granulado 1,00 mm. (e) Em pó.

e também pela técnica seguida no fabrico do adubo. O sulfato de amónio da União Fabril do Azoto é produzido com ácido sulfúrico obtido pela catalise de contacto que fornece um ácido sulfúrico praticamente isento de arsénio, enquanto na «Saptec», como este é obtido pelo processo das câmaras de chumbo que operam sobre anidrido sulfuroso não desarsenificado, contém sempre algum arsénio. No «Amoníaco Português», embora o ácido sulfúrico seja obtido pela catalise de contacto, o adubo fabricado acusa arsénio em resultado da utilização contínua das águas mães da sulfatização, nas quais se dá um enriquecimento de arsénio por acumulação, em consequência de não poderem ser lançadas no exterior para não provocar a poluição dos terrenos e das águas.

A quantidade de arsénio encontrada no sulfato de amónio do «Amoníaco Português» e da «Saptec» tem a mesma ordem de grandeza que a de alguns sulfato de amónio de fabricação estrangeira e é sempre inferior àquela que acusam os superfosfatos.

O adubo nitroamoniaco nas dosagens usuais e o nitrato de cálcio não contém arsénio, em virtude das matérias primas que entram no seu fabrico, o ácido azótico, o amoníaco e o calcáreo serem obtidos em estado de elevada pureza.

Nos superfosfatos, como se observa pelos valores apresentados no Quadro-3-1 existe sempre arsénio, variando o seu teor de 0,04 a 0,36 %. Embora a diferença não seja apreciável, nota-se que o superfosfato concentrado acusa normalmente teor de arsénio mais elevado que o adubo com 18 % de anidrido fosfórico.

As quantidades de arsénio encontradas nos superfosfatos de fabrico nacional não se afastam dos valores indicados na bibliografia (2,3).

O arsénio nos superfosfatos provém de se empregar geralmente no fabrico destes adubos ácido sulfúrico obtido a partir das pirites pelo processo das câmaras de chumbo.

A quantidade de arsénio normalmente existente nos superfosfatos nacionais não é nociva ao desenvolvimento das culturas, pois não ultrapassa o valor de 0,4 %, ou seja 4000 ppm, considerado como tóxico por Stoklassa [Scharrer (3)].

3.2 — A absorção de arsénio pelas culturas

Nos quadros 3-2, 3-3 e 3-4 figuram as produções obtidas nos diferentes ensaios, representadas pelas médias das repetições com

QUADRO 3-2
ENSAIO COM TRIGO

MODALIDADES	Grão		Palha		Arsênio extraído pela cultura (mg)
	Peso seco (g)	Arsênio (ppm)	Peso seco (g)	Arsênio (ppm)	
Sem azoto e sem fósforo	10,87 ± 0,45	0	24,1 ± 0,7	0,15	0,004
Sulfato de amônio-adubo 0,25 g de N, sem fósforo	18,89 ± 0,40	0,10	35,3 ± 0,1	0,04	0,003
Sulfato de amônio-adubo 0,50 g de N, sem fósforo	22,63 ± 0,33	0	41,5 ± 0,1	0,07	0,003
Sulfato de amônio-adubo 1,00 g de N, sem fósforo	20,99 ± 0,87	0,07	34,6 ± 0,1	0,22	0,009
Sem azoto, com superfosfato	10,93 ± 0,37	0,27	25,6 ± 1,3	0,15	0,007
Sulfato de amônio-adubo 0,25 g de N, e superfosfato	18,84 ± 0,36	0,03	40,4 ± 1,5	0,07	0,004
Sulfato de amônio-adubo 0,50 g de N, e superfosfato	26,34 ± 1,06	0,07	55,9 ± 0,1	0,22	0,012
Sulfato de amônio-adubo 1,00 g de N, e superfosfato	36,30 ± 1,30	0,07	60,0 ± 1,4	0,56	0,036
Sulfato de amônio-puro 0,50 g de N, e superfosfato	28,21 ± 0,51	0,10	55,5 ± 1,5	0,15	0,011
Sulfato de amônio-adubo 0,25 g de N e fosfato monocálcico + gesso	16,77 ± 0,51	0,27	37,4 ± 0,5	0,11	0,009
Sulfato de amônio-adubo 0,50 g de N e fosfato monocálcico + gesso	26,76 ± 0,10	0,13	53,5 ± 0,2	0,11	0,009
Sulfato de amônio-adubo 1,00 g de N e fosfato monocálcico + gesso	35,24 ± 1,80	0,17	54,8 ± 2,8	0,41	0,028
Sulfato de amônio-puro 0,50 g de N e fosfato monocálcico + gesso	26,73 ± 1,40	0,03	51,4 ± 0,2	0,11	0,006

QUADRO 3-3
 ENSAIO COM BATATA

MODALIDADES	Tubérculos		Rama		Arsénio extraído pela cultura (mg)
	Peso seco (g)	Arsénio (ppm)	Peso seco (g)	Arsénio (ppm)	
Sulfato de amónio puro 1,50 g de N e fosfato monocálcico e gesso	55,4 ± 4,0	0,19	19,8 ± 5,0	1,78	0,046
Sulfato de amónio puro 1,50 g de N e superfosfato	57,8 ± 1,1	0,22	20,7 ± 1,7	2,80	0,071
Sulfato de amónio-adubo 0,75 g de N e fosfato monocálcico e gesso	57,3 ± 2,3	0,06	14,4 ± 2,3	2,87	0,045
Sulfato de amónio-adubo 1,50 g de N e fosfato monocálcico e gesso	73,0 ± 3,2	0	19,8 ± 4,1	2,55	0,050
Sulfato de amónio-adubo 3,00 g de N e fosfato monocálcico e gesso	71,0 ± 3,2	0,11	28,0 ± 8,4	2,25	0,071
Sulfato de amónio-adubo 0,75 g de N e superfosfato	53,8 ± 4,4	0,11	18,1 ± 3,2	1,12	0,026
Sulfato de amónio-adubo 1,50 g de N e superfosfato	62,5 ± 1,2	0,06	21,3 ± 1,5	1,68	0,039
Sulfato de amónio-adubo 3,00 g de N e superfosfato	60,6 ± 3,9	0,08	34,0 ± 4,1	2,11	0,077

QUADRO 3-4
ENSAIO COM LÓLIO

MODALIDADES	1.º corte		2.º corte		3.º corte		Produção total Peso seco (g)	Arsênio extraído pela cultura (mg)
	Peso seco (g)	Arsênio (ppm)	Peso seco (g)	Arsênio (ppm)	Peso seco (g)	Arsênio (ppm)		
Sulfato de amônio puro 1,00 g de N	13,2 ± 0,2	1,07	18,2 ± 0,2	1,53	7,3 ± 0,5	1,80	38,7 ± 0,4	0,055
Sulfato de amônio-adubo 0,50 g de N	11,3 ± 0,0	2,90	7,0 ± 0,7	4,30	3,6 ± 0,2	6,57	21,9 ± 0,2	0,087
Sulfato de amônio-adubo 1,00 g de N	11,6 ± 0,2	2,20	18,3 ± 0,9	2,73	7,6 ± 0,0	7,57	37,5 ± 1,0	0,133
Sulfato de amônio-adubo 1,50 g de N	12,3 ± 0,7	2,40	26,4 ± 1,0	3,00	17,6 ± 0,8	6,57	56,3 ± 1,4	0,224

a indicação dos respectivos desvios padrões, os teores de arsénio nas colheitas, expressos em ppm de As, referidos à substância seca, e ainda as quantidades de arsénio extraídas pelas culturas.

O exame global dos resultados mostra que, abstraindo da acção quer do azoto quer do fósforo, o arsénio dos adubos aplicados, foi, em geral, absorvido parcialmente por todas as culturas principalmente pelo lólio, ao contrário do que foi observado por Schmitt (4), como já foi referido na revisão bibliográfica. É possível que esta divergência tenha explicação na duração dos ensaios, pois este químico-agrícola colheu as plantas depois de 25 dias de vegetação, enquanto no nosso ensaio as plantas foram colhidas após o desenvolvimento completo.

3.2.1 — *Ensaio com o trigo*

Este ensaio mostrou mais uma vez que os barros pretos são regularmente providos em fósforo mas dando reacção muito significativa ao adubo azotado.

Quanto ao arsénio observa-se que este elemento não favorece a vegetação nem tem acção tóxica como em certos casos (4) foi observado, ainda que tenha sido absorvido diferencialmente. Nota-se, embora não haja correlação, que o teor de arsénio no grão e na palha e a quantidade extraída pela cultura é, em geral, mais elevada nas modalidades do ensaio que levaram maior quantidade de adubo com arsénio.

Mostram ainda os valores apresentados que a palha é mais rica em arsénio do que o grão.

A quantidade de arsénio contida quer no grão quer na palha não apresenta, no entanto, qualquer toxicidade na alimentação, pois os valores encontrados estão muito aquém do limite de 1 pmm, admitido para os alimentos não especificados pelo Food Standart Committee.

3.2.2 — *Ensaio com batata*

Os resultados obtidos mostram que, à parte a reacção da cultura ao sulfato de amónio, houve igualmente absorção de arsénio, mas este acumulou-se principalmente na rama. Enquanto o teor de arsénio na substância seca do tubérculo não ultrapassa 0,22 ppm, atinge na rama 2,87 ppm.

Observa-se ainda que o teor de arsénio aumentou não só com a aplicação do adubo — sulfato de amónio ou superfosfato — contendo arsénio, mas também com o emprego de quantidades crescentes do adubo azotado.

A quantidade de arsénio encontrada na substância seca do tubérculo é inferior ao limite de 1 ppm admitido para géneros alimentícios, sendo, no entanto, de notar que no tubérculo em natureza, aquele valor será ainda menor, em virtude do elevado teor de água do produto.

Na rama da batata a presença de arsénio não tem qualquer interesse em resultado da sua utilização apenas na preparação de composto.

3.2.3 — *Ensaio com lólio*

Neste ensaio observa-se o facto já verificado nos ensaios anteriores da acumulação do arsénio nos órgãos vegetativos.

Os resultados indicam uma maior acumulação de arsénio com o sulfato de amónio utilizado como adubo relativamente ao produto quimicamente puro e verifica-se que o teor de arsénio aumenta à medida que o corte da forragem se faz mais tardiamente.

O teor de arsénio nos vários cortes não varia praticamente com a quantidade aplicada de adubo e situa-se em nível elevado, no último corte. No entanto, os valores encontrados não são perigosos para a saúde dos animais, pois estão muito aquém dos números já citados na revisão bibliográfica, indicados por Gruner [Scharrer (3)].

Como no caso da batata, os valores de arsénio no produto utilizado directamente na alimentação do gado são inferiores aos números apresentados, visto que estes se referem à substância seca e a forragem natural contém um elevado teor de água.

Por outro lado, convém chamar a atenção para o facto de este ensaio, tal como os anteriores, ter sido realizado em vasos onde houve na realidade uma concentração de arsénio que poderia ter originado uma maior absorção. No solo nas condições naturais, embora por vezes se possa verificar uma fixação de arsénio, principalmente sob a forma de arseniatião (9), a quantidade de arsénio que poderá ser absorvida, em virtude dos fenómenos de lavagem deverá ser muito menor e, portanto, sem perigo para a sanidade dos produtos agrícolas.

3.3 — Conclusão

As determinações efectuadas mostraram que o arsénio aparece sempre nos superfosfatos em quantidades que variam de 0,04 a 0,36 % e também, mas em quantidade inferior, em alguns sulfatos de amónio nos quais os teores oscilam entre 0,03 e 0,18 %.

Os resultados culturais obtidos permitem, por outro lado, concluir que o arsénio contido nos adubos não deverá exercer qualquer acção tóxica na vegetação, mesmo com a aplicação de quantidades avultadas de fertilizantes.

Embora as plantas possam absorver o referido elemento, os ensaios realizados, tendo em consideração a sua natureza, mostram que o arsénio existente nos adubos não prejudicará, de qualquer modo, a sanidade dos produtos agrícolas por ser diminuta a quantidade absorvida.

RÉSUMÉ

Afin d'étudier l'influence que l'arsenic contenu dans les engrais peut exercer sur les cultures et la salubrité des produits agricoles, on a déterminé sa teneur dans les engrais les plus employés par l'agriculture portugaise et fabriqués dans le Pays (sulfate d'ammoniaque, ammonitrate, nitrate de chaux et superphosphate), et au cours des années agricoles 1961/62 et 1962/63, trois essais de végétation avec du blé, des pommes de terre et de ray-grass fertilisés par des engrais contenant de l'arsenic ont été réalisés.

Les déterminations chimiques ont démontré que l'arsenic apparaissait toujours dans les superphosphates, en quantité variant de 0,04 à 0,36 % et aussi, mais en quantité inférieure, dans les sulfates d'ammoniaque où les teneurs oscillent entre 0,03 et 0,18 %.

Les essais réalisés ont également prouvé que l'arsenic est partiellement absorbé sans affecter le développement des cultures, sa teneur, dans la substance sèche, pour le blé et les pommes de terre étant inférieure à 1 ppm, tandis qu'elle atteint 7,57 ppm pour le ray-grass.

Si nous considérons que ces essais ont été réalisés en pots dans lesquels la quantité d'engrais appliquée a été appréciable et donc sans drainage naturel, les résultats obtenus ont permis de conclure que l'arsenic existant dans les engrais ne portera tort à aucun mode de cultures ni à la salubrité des récoltes puisque la quantité de ce produit absorbé et accumulée reste infime.

ZUSAMMENFASSUNG

Um den Einfluss des in Düngemitteln enthaltene Arsen auf das Pflanzenwachstum und eine eventuelle Giftwirkung in den pflanzlichen Nahrungsmitteln festzustellen, wurde der Arsengehalt der in Portugal am meisten angewandten und hergestellten Dünger (schwefelsaures Ammoniak, Kalkammonsalpeter, Kalksalpeter, Superphosphat) bestimmt und drei Gefässversuche mit Weizen, Kartoffel und Weidelgrass in den Vegetationsperioden 1961/62 und 1962/63 durchgeführt.

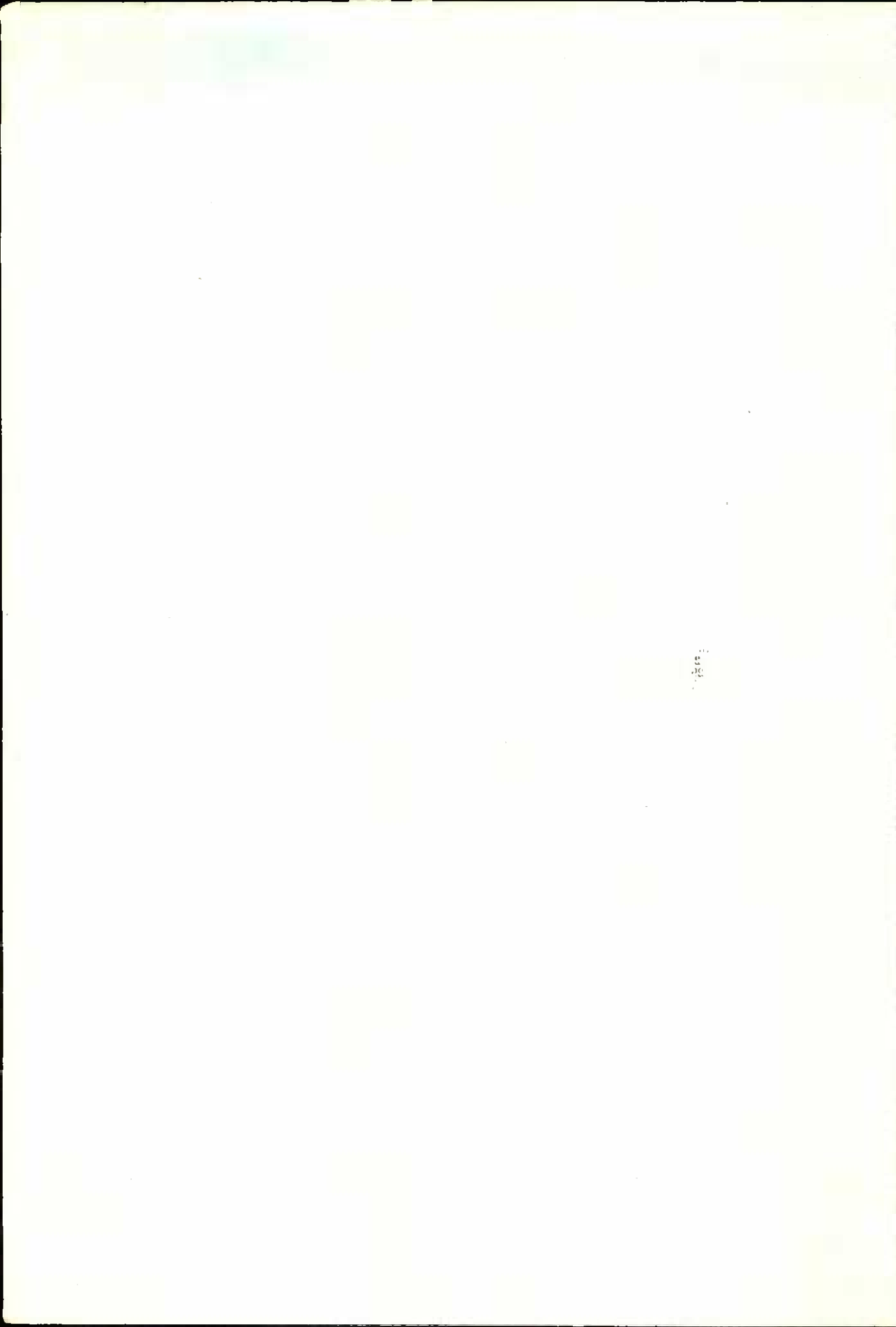
Bei der Untersuchung der Düngemittel auf ihren Arsengehalt ergab Superphosphat 0,04 bis 0,36 %; bei schwefelsaurem Ammoniak lagen die Werte niedriger, und zwar zwischen 0,03 und 0,18 %.

Aus den Gefässversuchen ist zu ersehen, dass das Arsen der Düngemittel teilweise von den Pflanzen aufgenommen wurde, ohne schädlichen Einfluss auf das Wachstum auszuüben. Der Arsengehalt (auf Trockenmasse bezogen) lag bei Weizen und Kartoffel unter 1 ppm, während Weidelgrass 7,57 ppm erreichte.

Da bei den Gefässversuchen die Düngergabe relativ hoch lag und keine Auswaschung statt fand, ist anzunehmen, dass bei natürlichen Verhältnissen der Arsengehalt der Düngemittel weder ungünstigen Einfluss auf die Pflanzen ausübt, noch gesundheitliche Schäden zu befürchten sind, da die aufgenommene Menge sehr gering ist.

BIBLIOGRAFIA

- [1] PARRISH, P. & OGILVE, A.: Calcium Superphosphate and Compound Fertilizers. Hutchinson's Scientific & Technical Publications. London 1946, pág. 42.
- [2] SWAINE, D. J.: The Trace-Element Content of Fertilizers. Commonwealth Agricultural Bureaux. Farnham Royal, Bucks, England. 1962, pág. 6-16.
- [3] SCHARRER, K.: Biochemie der Spurenelemente. Paul Parey in Berlin und Hamburg, 1955, pág. 27.
- [4] SCHMITT, L.: Beiträge zur Frage der Giftwirkung von Arsenverbindungen auf den Boden und das Wachstum der Pflanze. Fortschritte der Landwirtschaft 5, 633 (1930).
- [5] HASELHOFF, HAUN, F. und ELBERT, W.: Versuche der Landw. Versuchsanstalt Harleshausen. 4 Versuche über die Wirkung von Arsen auf das Pflanzenwachstum. Landw. Versuchstat. 110, 247 (1930).
- [6] ——— Report on Arsenic. Food Standard Committee, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. London 1959.
- [7] ——— Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Inc. New York, 1960, pág. 54.
- [8] JACKSON, M. L.: Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc. Englewood Clifft, N. Y. 1958, pág. 333.
- [9] KURTZ, L. T.: Inorganic Phosphorus in Acid and Neutral Soils. Soil and Fertilizer Phosphorus in Crop Nutrition. Academic Press Inc. Publishers, New York, 1953, pág. 73.



ERRATA

Página	Linha	Onde está	Deve ler-se
3	30	procurando dar	tentando dar
4	22	em algumas	em alguns
6	17	como constituiu	como constitui
8	1	lhe ofereceu	lhes ofereceu
8	6	Ex. ^{mo} Senhor	Ex. ^{mo} Senhor
8	8	Guimarães, Martins	Guimarães e Martins
13	10	alimentares, concluiu	alimentares, o autor concluiu
13	33	, a alimentação	, a alimentação
18	32	milho, farinha	milho, farinha
23	22	o nosso caso	o nosso trabalho
23	29	dos casos anteriormente	dos exemplos anteriormente
26	15	nosso caso	nosso estudo
26	29	substâncias alimentícios	substâncias alimentícias
31	11	anteriores	anteriores
31	20	, apensar	, apesar
36	30	todos vulgarmente	todos vulgarmente
42	20	F. N. A. T.	F. N. P. T.
42	40	tomadas	tomados
42	32	F. N. A. T.	F. N. P. T.
50	19-20	Armazenados Ultramarinos, cujas	Armazenados, cujas
52	37	profilático para	profilático, para
55	21	1958	1959
57	40	1958	1959
64	20	(Schrk.)	(Schrank)
66	27	F. N. A. T.	F. N. P. T.
66	35	F. N. A. T.	F. N. P. T.
76	1	entofauna	entomofauna
80	6	kilovoltagem 20-25 KV	quilovoltagem 20-25 kV
85	22	correspondeu a	correspondeu
90	22	podem	pode
91	22	heminópteros	himenópteros
91	30	<i>Tribolium</i> sp.	<i>Tribolium</i> spp.
93	18	respeitivas	respectivas
93	19	ororrências	ocorrências
100	última linha	<i>Monotona quadrifaveolata</i>	<i>Monotoma quadrijoveolata</i>
103	terceira cabeça	Moagens de milho dees spoadas <i>Monotona quadrifaveolata</i> <i>Ahaverus gutatus</i> <i>Lariophagus</i> amostras <i>terricoles</i> devem <i>Cryptolestes</i> spp. casca) aos <i>Sitophilus</i> micetofagas micetofagas	Moagens de espoadas de milho <i>Monotoma quadrijoveolata</i> <i>Ahaverus guttatus</i> <i>Lariophagus</i> amostras <i>terricolis</i> deve <i>Cryptolestes</i> sp. casca) e aos <i>Sitophilus</i> micetófagos micetófagos
105	—)		
105	32		
106	13		
110	4		
110	12		
121	6		
124	27		
125	8		
132	14		
135	13		
153	25	sa	leur
171	6	$\Psi (u; p) =$	2) $\Psi (u; p) =$
171	8	$\Phi (u; p) =$	3) $\Phi (u; p) =$
		—————	—————
173	8	$\frac{(1-p)^2}{27} \quad \frac{p}{2}$	$\frac{(1-p)^2}{27} \quad \frac{p}{2}$
		—————	—————
173	9	$\frac{(1-p)^2}{27} + \frac{p}{2}$	$\frac{(1-p)^2}{27} + \frac{p}{2}$
173	17	remplacé	remplacée
179	35	486755	48,6755
179	47	04363	0,4363

